

SOLID POLYMER FUEL CELL AND ITS ELECTRODE

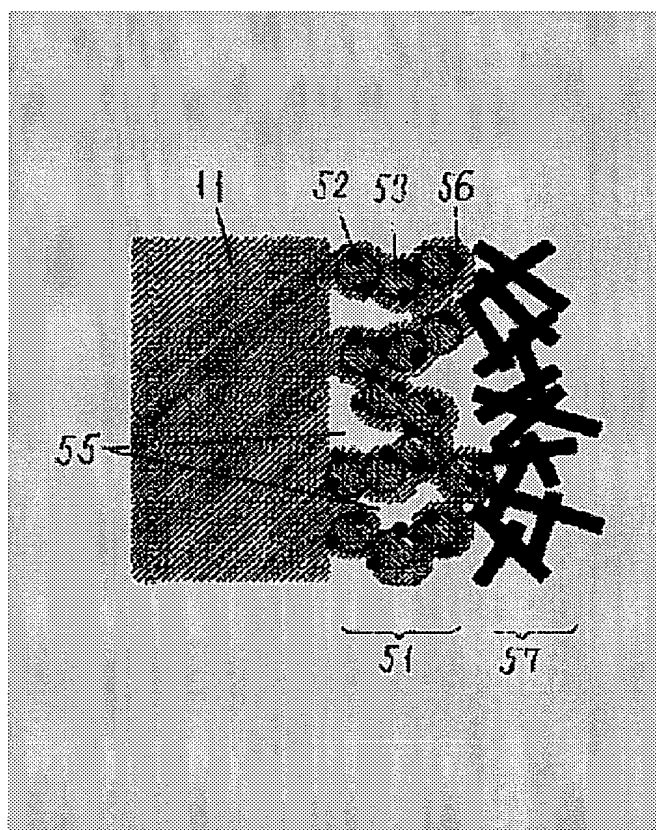
Patent number: JP8088007
Publication date: 1996-04-02
Inventor: AOYAMA HIROKO; UCHIDA MAKOTO; EDA NOBUO
Applicant: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD
Classification:
- **international:** H01M4/86; H01M8/10
- **european:** H01M8/10B2
Application number: JP19940221310 19940916
Priority number(s): JP19940221310 19940916

Report a data error here

Abstract of JP8088007

PURPOSE: To efficiently supply gas to an electrode catalyst layer by specifying the primary particle size and specific surface area of carbon powder, and the diameter and volume of pores in a catalyst layer.

CONSTITUTION: A solid polymer electrolyte 11 and a catalyst layer 51 comprising carbon powder carried with noble metal catalysts are formed on one surface of a gas diffusion layer 37. The carbon powder has a primary particle size of 200-350 μm and a specific surface area of 700-1000 m^2/g , and the catalyst layer 51 has pores 55. The pores 55 have a diameter of 0.04-1.0 μm and a volume of 0.035-0.05 cm^3/g . Since the pores 55 formed between carbon particles as a gas channel are not filled with the solid polymer electrolyte 11, gas supply performance is enhanced. By adding carbon powder water-repellent treated with fluororesin, catalyst particles 52 are not excessively covered with the fluororesin, the gas channel is increased and water repellent property is enhanced.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-88007

(43) 公開日 平成8年(1996)4月2日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/86	B			
8/10	M	9444-4K		

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-221310

(22) 出願日 平成6年(1994)9月16日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社
大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 青山 裕子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 内田 誠

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 江田 信夫

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

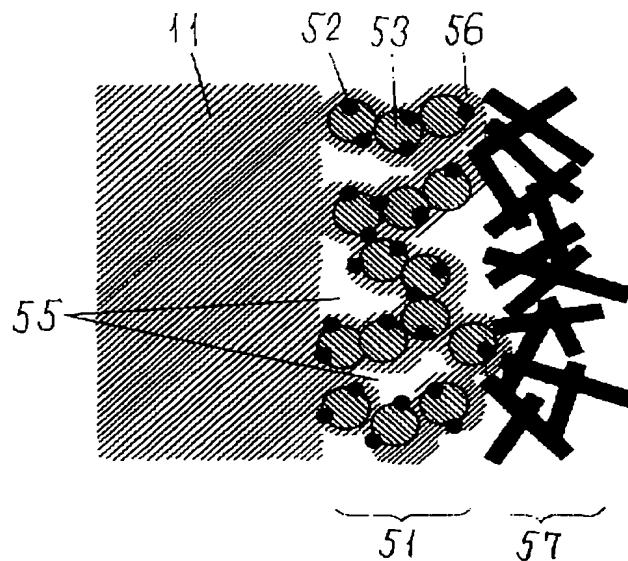
(74) 代理人 弁理士 小鍛冶 明 (外2名)

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池およびその電極

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 触媒粒子をフッ素樹脂で過多に被覆することなく電極触媒層にガス供給状態を良好にすることができるガスチャネルを形成し、ガス供給能がより高い高性能な固体高分子型燃料電池用電極を提供する。

【構成】 固体高分子電解質と貴金属触媒を担持した炭素粉末とからなる触媒層を有する電極で、炭素粉末の一次粒子径は200～350 Åで比表面積が700～1000 m²/gであり、触媒層は細孔を有し、その細孔の直径が0.04～1.0 μmで、かつ細孔容積が0.035～0.130 cm³である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】少なくとも固体高分子電解質と貴金属触媒を担持した炭素粉末からなる触媒層をガス拡散層の片面に形成した電極であって、前記炭素粉末は一次粒子径が $200 \sim 350 \text{ \AA}$ で比表面積が $700 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、前記触媒層は細孔を有してその細孔の直径が $0.04 \sim 1.0 \text{ \mu m}$ で、かつ細孔の容積が $0.035 \sim 0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ である固体高分子型燃料電池用電極。

【請求項 2】固体高分子電解質膜とこの膜の両面に配した電極とからなる固体高分子型燃料電池であって、上記 2つの電極のうち少なくとも一方の電極は、少なくとも固体高分子電解質と貴金属触媒を担持した炭素粉末からなる触媒層をガス拡散層の片面に形成したものであって、前記炭素粉末は一次粒子径が $200 \sim 350 \text{ \AA}$ で比表面積が $700 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、前記触媒層は細孔を有してその細孔の直径が $0.04 \sim 1.0 \text{ \mu m}$ で、かつ細孔の容積が $0.035 \sim 0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ である固体高分子型燃料電池。

【請求項 3】少なくとも固体高分子電解質のアルコール溶液と有機溶媒とを混合して生成したコロイド状分散液と貴金属触媒を担持した炭素粉末からなる触媒層をガス拡散層の片面に形成した電極であって、前記炭素粉末は一次粒子径が $200 \sim 350 \text{ \AA}$ で比表面積が $700 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、前記触媒層は細孔を有してその細孔の直径が $0.04 \sim 1.0 \text{ \mu m}$ で、かつ細孔の容積が $0.035 \sim 0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ である固体高分子型燃料電池用電極。

【請求項 4】固体高分子電解質膜とこの膜の両面に配した電極とからなる固体高分子型燃料電池であって、上記 2つの電極のうち少なくとも一方の電極は、少なくとも固体高分子電解質のアルコール溶液と有機溶媒とを混合して生成したコロイド状分散液と貴金属触媒を担持した炭素粉末からなる触媒層をガス拡散層の片面に形成したものであって、前記炭素粉末は一次粒子径が $200 \sim 350 \text{ \AA}$ で比表面積が $700 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、前記触媒層は細孔を有してその細孔の直径が $0.04 \sim 1.0 \text{ \mu m}$ で、かつ細孔の容積が $0.035 \sim 0.05 \text{ cm}^3/\text{g}$ である固体高分子型燃料電池。

【請求項 5】少なくとも固体高分子電解質と貴金属触媒を担持した炭素粉末とフッ素樹脂を $25 \sim 70$ 重量%有する炭素粉末とからなる触媒層をガス拡散層の片面に形成した電極であって、前記貴金属触媒を担持した炭素粉末は一次粒子径が $250 \sim 350 \text{ \AA}$ で比表面積が $700 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、前記触媒層は細孔を有してその細孔の直径が $0.04 \sim 1.0 \text{ \mu m}$ で、かつ細孔の容積が $0.035 \sim 0.13 \text{ cm}^3/\text{g}$ である固体高分子型燃料電池用電極。

【請求項 6】固体高分子電解質膜とこの膜の両面に配した電極とからなる固体高分子型燃料電池であって、上記

2つの電極のうち少なくとも一方の電極は、少なくとも固体高分子電解質と貴金属触媒を担持した炭素粉末とフッ素樹脂を $25 \sim 70$ 重量%有する炭素粉末とからなる触媒層をガス拡散層の片面に形成した電極であって、前記貴金属触媒を担持した炭素粉末は一次粒子径が $250 \sim 350 \text{ \AA}$ で比表面積が $700 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、前記触媒層は細孔を有してその細孔の直径が $0.04 \sim 1.0 \text{ \mu m}$ で、かつ細孔の容積が $0.035 \sim 0.13 \text{ cm}^3/\text{g}$ である固体高分子型燃料電池。

10 【請求項 7】少なくとも固体高分子電解質のアルコール溶液と有機溶媒とを混合して生成したコロイド状分散液と貴金属触媒を担持した炭素粉末とフッ素樹脂を $25 \sim 70$ 重量%有する炭素粉末とからなる触媒層をガス拡散層の片面に形成した電極であって、前記貴金属触媒を担持した炭素粉末は一次粒子径が $250 \sim 350 \text{ \AA}$ で比表面積が $700 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、前記触媒層は細孔を有してその細孔の直径が $0.04 \sim 1.0 \text{ \mu m}$ で、かつ細孔の容積が $0.035 \sim 0.13 \text{ cm}^3/\text{g}$ である固体高分子型燃料電池用電極。

20 【請求項 8】固体高分子電解質膜とこの膜の両面に配した電極とからなる固体高分子型燃料電池であって、上記 2つの電極のうち少なくとも一方の電極は、少なくとも固体高分子電解質のアルコール溶液と有機溶媒とを混合して生成したコロイド状分散液と貴金属触媒を担持した炭素粉末とフッ素樹脂を $25 \sim 70$ 重量%有する炭素粉末とからなる触媒層をガス拡散層の片面に形成したものであって、前記貴金属触媒を担持した炭素粉末は一次粒子径が $250 \sim 350 \text{ \AA}$ で比表面積が $700 \sim 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ であり、前記触媒層は細孔を有してその細孔の直径が $0.04 \sim 1.0 \text{ \mu m}$ で、かつ細孔の容積が $0.035 \sim 0.13 \text{ cm}^3/\text{g}$ である固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、燃料として純水素、またはメタノール及び化石燃料からの改質水素などの還元剤を用い、空気や酸素を酸化剤とする燃料電池の電極に関するものであり、特に固体高分子型燃料電池用電極、およびそれを用いた固体高分子型燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】固体高分子型燃料電池は常温で作動し、常圧で $1 \text{ A}/\text{cm}^2$ 以上の高出力が得られる。このような高電流密度での出力を可能にするためには、電極触媒層における触媒粒子と固体高分子電解質との接触面積、すなわち反応面積の増大および反応サイトへのガス供給能の向上が重要となる。このうち、ガス供給能を向上させるためには、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) 樹脂などのフッ素樹脂を撥水材として電極触媒層に添加して反応ガスの供給路 (ガスチャネル) を形成する

試みがなされてきた。

【0003】例えば、特開平 4-264367 号公報では触媒を担持した炭素粉末と PTFE のコロイド分散液との混合液を用いて電極を作製し、触媒層表面に固体高分子電解質溶液を塗布している。また、特開平 5-36418 号公報では触媒と PTFE 粉末とを固体高分子電解質溶液に分散・混練して触媒層を作製している。

【0004】さらに J. Electroanal. Chem. 197 (1986) の 195 頁では、PTFE により撥水处理した炭素粉末と触媒を担持した炭素粉末とを混合してガス拡散電極の触媒層を作製し、電解液として酸性水溶液を用いるものが示されている。

【0005】一方、フッ素系の固体高分子電解質の酸素透過能が高いことに着目し、フッ素樹脂を添加せずに触媒層の厚みを減少させることによりガス供給能を高める試みがされている。

【0006】例えば、米国特許 5,211,984 号明細書では、グリセリンもしくはテトラブチルアンモニウム塩を溶媒として固体高分子電解質と触媒と炭素粉末のインク状分散液を作製し、PTFE 製フィルム上に成型した後固体高分子電解質膜表面に転写する方法、もしくは固体高分子電解質膜を Na 型に置換した後に、その膜の表面に上記インク状分散液を塗布して 125℃ 以上で加熱乾燥し、再び固体高分子電解質膜を H 型に置換する方法が報告されている。このとき触媒層の厚みは約 10 μm 未満と小さく、反応ガスの供給は固体高分子電解質中を拡散することにより行っている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら上記特許に記載されている従来の方法では、フッ素樹脂によって触媒粒子が過多に被覆されて反応面積が減少し、分極特性が低下するという欠点を有していた。一方上記 J. Electroanal. Chem. 197 (1986) の 195 頁のように PTFE によって撥水处理した炭素粉末を用いると、PTFE による触媒粒子の被覆は抑制できるが、電解液として酸性水溶液を用いているため、固体高分子電解質を触媒層に添加した場合において撥水处理された炭素粉末の添加の有無やその添加率による効果の検討が行われていなかった。

【0008】また上記米国特許では、触媒層は触媒担持炭素粉末と親水性の固体高分子電解質のみからなる緻密なフィルムであるため、ガスチャネルが形成されず生成水によるフラッディングによって高電流密度での電池電圧が低くなるか、または不安定となるという欠点を有していた。

【0009】本発明は上記従来の課題を解決するもので、固体高分子型燃料電池の電極において、触媒粒子をフッ素樹脂で過多に被覆することなく、電極触媒層にガス供給状態を良好にすることができるガスチャネルを形成するものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明の固体高分子型燃料電池用電極は少なくとも固体高分子電解質と貴金属触媒を担持した炭素粉末からなる触媒層をガス拡散層の片面に形成した電極であって、前記炭素粉末は一次粒子径が 200~350 Å で比表面積が 700~1000 m²/g であり、前記電極の触媒層はガスチャネルとして細孔を有し、その細孔の直径が 0.04~1.0 μm で、かつ細孔の容積が 0.035~0.05 cm³/g である構造を特徴とするものである。

【0011】さらに、少なくとも固体高分子電解質と貴金属触媒を担持した炭素粉末とフッ素樹脂を 25~70 重量% 有する炭素粉末とからなる触媒層をガス拡散層の片面に形成した電極であって、前記貴金属触媒を担持した炭素粉末は一次粒子径が 200~350 Å で比表面積が 700~1000 m²/g であり、上記電極の触媒層は直径 0.04~1.0 μm の細孔容積が 0.04~0.13 cm³/g である構造を特徴とする固体高分子型燃料電池用電極及びそれを用いた燃料電池を提供するものである。

【0012】

【作用】以上のような細孔構造の触媒層によって、図 1 に示すように触媒担持炭素粒子 53 間に形成されるガスチャネル用の細孔 55 を固体高分子電解質 56 が充填しないため、ガス供給能が高く優れた分極特性を発揮する固体高分子型燃料電池用電極を実現することができる。さらに図 2 のフッ素樹脂 59 によって撥水处理された炭素粉末 60 を添加することにより、触媒粒子 52 をフッ素樹脂 59 で過多に被覆することなくガスチャネル用の細孔 55 を増加させ、かつ撥水性を向上させて、ガス供給能及び生成水排出能が高く優れた分極特性を発揮し、電圧安定性の優れた固体高分子型燃料電池用電極を実現することができる。

【0013】

【実施例】以下、実施例により、本発明をさらに詳しく説明する。

【0014】（実施例 1）固体高分子電解質のアルコール溶液としてアルドリッチ・ケミカル社製の 5% NaF ion 溶液を固体高分子電解質量が 0.1~1.4 mg/cm² となるよう n-酢酸ブチル 10 ml と混合・攪拌して高分子電解質のコロイド状分散液を生成した。このコロイド状分散液に白金触媒を 10~30 重量% 担持させた炭素粉末を白金量が 0.5 mg/cm² となるよう添加し、固体高分子電解質を触媒を担持した炭素粉末の表面に吸着させた。なおこの炭素粉末は一次粒子径が 200~350 Å で比表面積が 700~1000 m²/g である。この分散液を超音波分散器を用いてペースト状とした。このペーストをあらかじめ 20~60 重量% のフッ素樹脂を添加した (株) 東レ製のカーボンペーパー

上に塗着し、本発明の電極Aを作製した。この電極Aをデュポン社製の固体高分子電解質膜Nafion 117の両面に120~200℃、5~100kg/cm²でホットプレスし、本発明の電池A'を作製した。

【0015】(実施例2) 固体高分子電解質のコロイド状分散液に、さらにPTFEを25~70重量%添加して撥水处理した炭素粉末を白金触媒を担持した炭素粉末に対して10~60重量%となるよう添加した他は(実施例1)と全く同様とし、本発明の電極B及び電池B'を作製した。

【0016】(比較例1) 白金触媒を10~25重量%担持させた炭素粉末と、PTFEを25~70重量%添加して撥水处理した炭素粉末と混合した。このとき白金量は0.5mg/cm²とし、撥水处理した炭素粉末は白金触媒を担持した炭素粉末に対して40重量%となるよう添加した。この触媒層用混合粉末をフッ素樹脂を重量比で20~60%添加したカーボンペーパー上に散布し、340~360℃、5~20kg/cm²でホットプレスし、電極を作製した。この電極への固体高分子電解質の添加は、固体高分子電解質量が1.0mg/cm²となるようアルドリッチ・ケミカル社製の5%NaFion溶液をイソプロピルアルコールで希釈した溶液をカーボンペーパー側からポンプによって吸引した状態で塗布し、乾燥させる方法を用いた。このようにして作製した電極Cを(実施例1)と同様の方法で固体高分子電解質膜Nafion 117と接合し、電池C'を作製した。

【0017】そして、前記電極A、B及びCの細孔分布を水銀ポロシメータ(マイクロメトリクス社製、Auto Pore 9220)を用いて水銀圧入法により測定した。

【0018】また、本発明の電池A'、B'及び比較の電池C'の正負極に60℃で加湿した水素及び酸素をそれぞれ供給し、セル温度を50℃として放電試験を行った。

【0019】図3に電極Aにおいて固体高分子電解質量を0.1~1.4mg/cm²としたときの直径0.04~1.0μmの細孔容積の変化を示す。直径0.04~1.0μmの細孔は炭素粒子の凝集体に形成される孔でガスチャネルとして機能する。なおこの細孔は炭素粉末の一次粒子径によってその大きさが異なり、一次粒子径の2倍以上の直径の孔となる。固体高分子電解質量の*

*増加より固体高分子電解質が細孔中に入り込み細孔容積は0.062cm³/gから0.031cm³/gまで減少した。

【0020】図4に電極Aの細孔容積と電池A'の電流密度50、600および800mA/cm²における電池電圧の関係を示した。細孔容積が0.05cm³/gより大きい場合、全ての電流密度における電池電圧が低くなった。また細孔容積が0.035cm³/gより小さいと、濃度分極が支配的となる600及び800mA/cm²における電池電圧が低く、高電流密度域での電圧の安定性が低下した。

【0021】図3に示したように細孔容積が0.05cm³/gより大きい場合では、触媒層中の固体高分子電解質量が0.5mg/cm²未満と少ない。このことから反応面積が小さく、活性化分極の支配域である50mA/cm²における電池電圧が低いと考えられる。

【0022】一方、細孔容積が0.035cm³/gより小さい場合、触媒層中の固体高分子電解質量が1.2mg/cm²より多い。このことから固体高分子電解質で埋められる細孔が増加してガス供給能が低下し、高電流密度域における電池電圧が低下したと考えられる。さらに、親水性の固体高分子電解質で占められる細孔が多いため、生成水が電極触媒層に保持されてフラッドイングが起こりやすくなり、高電流密度域での電池電圧の安定性が低下したと考えられる。

【0023】このように細孔容積が0.035~0.05cm³/gである触媒層を有する電極を用いた電池が高い分極特性と優れた電圧安定性を示した。

【0024】ついで、図5に電極Bの撥水处理した炭素粉末の添加率による直径0.04~1.0μmの細孔の容積の変化と、比較の電極Cの細孔の容積を示した。なおこのときの固体高分子電解質量は1.0mg/cm²とした。本発明の電極Bの細孔容積は撥水处理した炭素粉末の添加率の増加によって増大し、特に撥水处理した炭素粉末の添加率が30重量%以上で著しく増大した。一方、電極Cの細孔容積は、撥水处理した炭素粉末が同量である本発明の電極Bの0.090cm³/gと比較して、0.164cm³/gと大きかった。

【0025】(表1)に撥水处理した炭素粉末の各添加率における触媒層の厚みを示した。

【0026】

【表1】

撥水处理炭素粉末の 添加率/重量%	0	10	20	30	40	50	60
触媒層厚み/μm	8	22	25	32	45	51	65

【0027】撥水处理炭素粉末の増加によって、触媒層の厚みが大きくなっていることがわかる。

【0028】図6に本発明の電極Bの比較の電極Cの細

孔容積と電池B'およびC'の電流密度50、600及び1000mA/cm²における電池電圧との関係を示した。比較の電池C'の電圧が750mVであるのに対

し、本発明の電池B'の電圧は780~830mVと高い値であった。また電池B'では、活性化分極の支配域である50mA/cm²での電圧は細孔容積の増加によってわずかに低下した。濃度分極の支配域である600及び1000mA/cm²では、電池C'に対して電池B'は高い電池電圧を示した。また細孔容積の増加に伴って電池電圧が上昇し、電池電圧の安定性も向上した。しかし細孔容積が0.130cm³/gより大きくなると撥水处理した炭素粉末を添加しないものより低い電池電圧を示し、かつ電池電圧の安定性が悪くなった。

【0029】低電流密度域での電圧低下がわずかであることから、撥水处理した炭素粉末の添加によってPTFEによる白金触媒の被覆、すなわち触媒の反応面積の減少を抑制することが可能となった。さらに撥水处理した炭素粉末の添加によって電極の厚みは増加するが、図5に示したようにガスチャネルである細孔が増加して反応サイトへのガス供給能が向上し、高電流密度域での電圧が上昇するといえる。さらにガスチャネルが撥水性のPTFEで形成されるために、生成水の排出がより円滑に行われて電池電圧の安定性が向上すると考えられる。しかしガスチャネルが0.130cm³/gより大きくなると、すなわち撥水处理炭素粉末が過剰となるとPTFEによる白金触媒の被覆と電極厚みの増加とにより、ガスチャネル形成の効果が打ち消されて電池電圧及び電池電圧の安定性が低下すると考えられる。

【0030】このようにフッ素樹脂を添加して撥水处理を行った炭素粉末を添加した場合、細孔容積が0.040~0.130cm³/gである電極を用いた電池が高い特性を示した。

【0031】なお、図5、図6及び(表1)では固体高分子電解質量を1.0mg/cm²としたが、固体高分子電解質量が0.6~1.2mg/cm²では同様の細孔容積範囲で同等の特性が得られた。

【0032】また、有機溶媒としてn-酢酸ブチルを用いたが、固体高分子電解質のコロイド状分散液を生じさせる溶媒であれば、これに限定されるものではない。また、上記有機溶媒の添加量はより微細なコロイド状分散液が生成する量が選択されることが望ましいが、本発明の実施例はその代表値を記載したものであり、発明の効果を限定するものではない。

【0033】また、実施例では固体高分子電解質として、テトラフルオロエチレンとパーフルオロビニルエーテルとの共重合体からなる高分子の代表例として、米国アルドリッチケミカル社製の5%NaFion溶液を用

いたが、プロトン交換基を持つ高分子電解質であれば上記実施例に限定されるものではなく、分子構造のことなる高分子を同様の効果が得られた。例えばパーフルオロビニルエーテル類及び側鎖分子長の異なる高分子やスチレンとビニルベンゼンとの共重合体からなる高分子を用いても良い。

【0034】さらに本実施例では燃料電池の一例として水素-酸素燃料電池を取り上げたが、メタノール、天然ガス、ナフサなどを燃料とする改質水素を用いた燃料電池、または酸化剤として空気を用いた燃料電池や、直接にメタノールを燃料に用いた液体燃料電池に適用することも可能である。

【0035】

【発明の効果】以上のように本発明によれば電極触媒層において、ガスチャネルとして炭素粒子間に形成される細孔が固体高分子電解質で充填されないため、ガス供給能が高くより高い分極特性を発揮する固体高分子型燃料電池用電極を実現することができる。さらにフッ素樹脂によって撥水处理された炭素粉末を添加することにより、触媒粒子をフッ素樹脂で過剰に被覆することなくガスチャネルの増加かつ撥水性の向上を行い、ガス供給能及び生成水排出能が高くより高い分極特性を発揮し、電圧安定性の優れた固体高分子型燃料電池用電極を実現することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の電極の断面を示す概略図

【図2】本発明の他の電極の断面を示す概略図

【図3】細孔容積と固体高分子電解質添加量との関係を示す図

【図4】燃料電池の電圧と細孔容積との関係を示す図

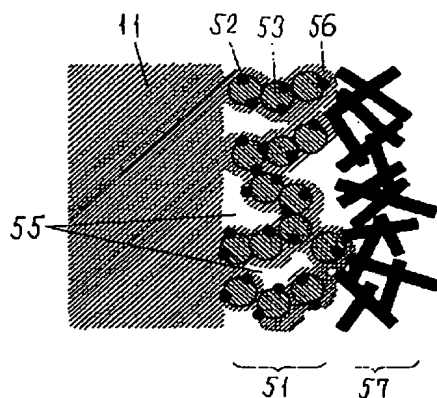
【図5】細孔容積と撥水处理炭素粉末との関係を示す図

【図6】燃料電池の電圧-細孔容積との関係を示す図

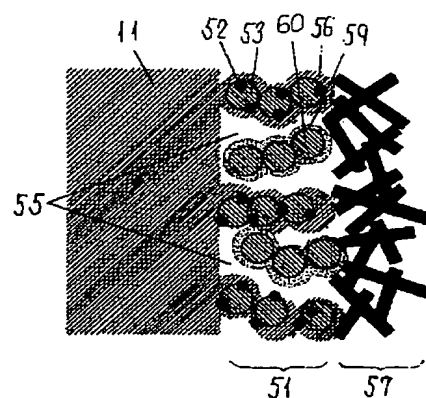
【符号の説明】

- 11 固体高分子電解質膜
- 51 触媒層
- 52 触媒粒子
- 53 触媒担持炭素粉末
- 55 細孔
- 56 固体高分子電解質
- 57 ガス拡散層
- 58 固体高分子電解質膜
- 59 フッ素樹脂
- 60 撥水处理炭素粉末

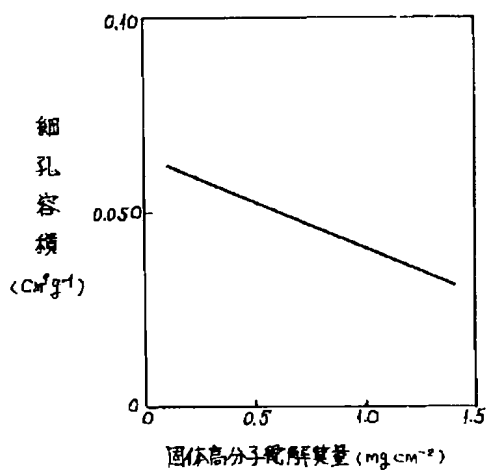
【図1】



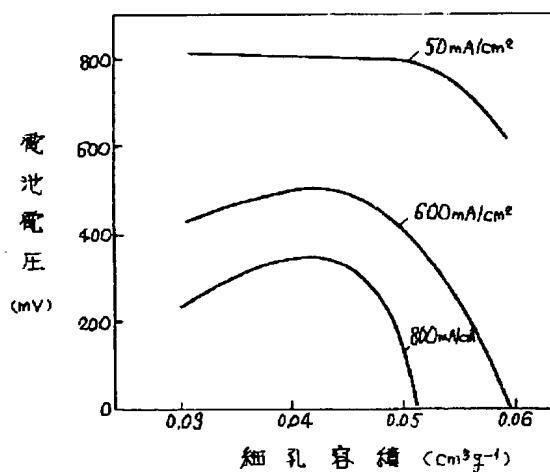
【図2】



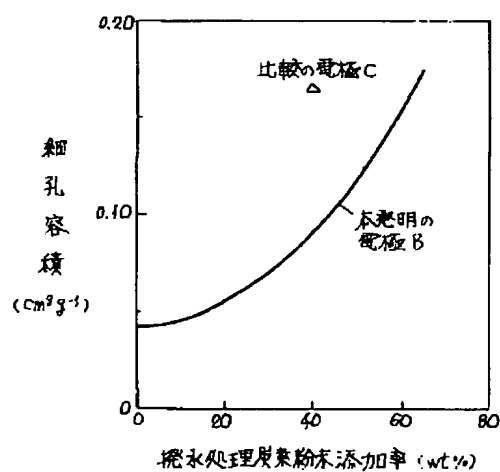
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

